

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-082939  
(43)Date of publication of application : 25.03.1994

(51)Int.Cl.

G03C 1/00  
B08B 9/06

(21)Application number : 04-237304

(22)Date of filing : 04.09.1992

(71)Applicant : KONICA CORP

(72)Inventor : ENDO KIYOSHI  
ISHIKURA MASAMI**(54) METHOD FOR WASHING PIPE FOR SENDING PREPARED COATING SOLUTION FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To attain automation and to enhance productivity and quality as well as to provide a method for washing a pipe for sending a prepd. coating soln. for silver halide photography by which silver, gelatin and oil (coupler dispersing liq.) are perfectly washed off and physical washing with manual aid is not required.

**CONSTITUTION:** When a pipe for sending a prepd. coating soln. for silver halide photography contg. a silver halide photographic emulsion, gelatin and oil (coupler dispersing liq.) is washed, it is washed by circulating water while blowing air and then an aq. soln. contg. caustic alkali and an anionic surfactant is circulated.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 8 2 9 3 9

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 3 月 25 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/00	K		
B 0 8 B	9/06	2119 - 3 B		

審査請求 未請求 請求項の数 1

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 237304

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 9 月 4 日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 遠藤 喜芳

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

(72) 発明者 石倉 正実

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真用塗布調整液の送液配管の洗浄方法

(57) 【要約】

【目的】 洗浄による銀、ゼラチン、オイル（カプラー分散液）の洗い残し部分をなくし、人手によって物理的に洗う必要がないハロゲン化銀写真用塗布調整液が送液される配管洗浄方法を提供する。又、自動化を図ることができると共に、生産性の向上及び品質の向上を図ることができるハロゲン化銀写真用塗布調整液が送液される配管の洗浄方法を提供する。

【構成】 ハロゲン化銀写真乳剤、ゼラチン及びオイル（カプラー分散液）を含有するハロゲン化銀写真用塗布調整液を送液する配管の洗浄において、空気を注入させながら通水洗浄をし、その後苛性アルカリ及び陰イオン界面活性剤を含有する水溶液を流通することを特徴とするハロゲン化銀写真用塗布調整液の送液配管の洗浄方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化銀写真乳剤、ゼラチン及びオイル（カプラー分散液）を含有するハロゲン化銀写真用塗布調整液を送液する配管の洗浄において、空気を注入させながら通水洗浄をしその後アルカリ及び陰イオン界面活性剤を含有する水溶液を流通することを特徴とするハロゲン化銀写真用塗布調整液の送液配管の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真用乳剤調整装置の洗浄方法に関し、特にハロゲン化銀写真用塗布調整液を送液する配管の洗浄方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 一般にハロゲン化銀写真乳剤製造調整装置の洗浄に要求される清浄度は極めて厳しく、たとえ同種のハロゲン化銀写真乳剤であっても、混入すれば写真性能に著しい影響を及ぼすことが知られている。かかる意味からすれば、装置の洗浄は非常に重要な作業工程となる訳である。

【0003】 そこで、従来の洗浄方法を見ると、高压温水をノズル等を回転させながら吹きつける方法やブラシを回転させ又は上下させ、擦する方法等の物的手段が採用されていた。

【0004】 しかしながら、上記のいずれの方法も、装置の洗浄を要する部分の形状が複雑であるため、高压温水が当たらない部分やブラシで擦らない部分があり、洗い残し部分が発生していた。かかる洗い残し部分をそのままにしておくことは、本装置のような厳しい清浄度が要求されるものでは許されないので、結局、人手によって、いちいち洗浄しなければならなかった。従って装置の自動化を困難にし、生産性の低下を招いていた。

【0005】 本発明者等は、かかる問題を解決する技術として先にハロゲン化銀との化学反応により溶解度の高い錯体化合物を形成する物質を洗浄薬液に用いることによって洗浄を行なう方法を提案した（特願昭57-159465号明細書参照）。

【0006】 しかしかかる先提案技術においては、ハロゲン化銀の汚れを洗い落とすことは可能であるが、乳剤製造装置に付着したゼラチンを洗い落とすことが困難な場合があった。即ち、通常写真乳剤には硬膜剤が添加されているので、硬膜の効いたゼラチンが装置に付着している場合には、例えば100kg/cm<sup>2</sup>・80℃の高压温水によっても洗い落とすことができなかった。また硬膜が効いていないゼラチンであっても洗浄による洗い残しが見られる場合があった。

【0007】 従ってゼラチンを完全に除去するためには、人手によらざるを得ず、洗浄の自動化をすることができず、結局乳剤製造調整装置の自動化を困難にしていた。

【0008】 この問題をも解決する技術としては、先に

ゼラチンを分解して溶解度を高める物質をも洗浄薬液に併用して洗浄を行なう方法を提案した（特開平4-22255号公報参照）。

【0009】 しかしかかる先提案技術においては、ハロゲン化銀の汚れやゼラチンの汚れを洗い落とすことは可能になったが、釜に付着したオイル（カプラー分散液）をも洗い落とすことは困難であった。

【0010】 即ち、釜壁面に付着して汚れとなってしまうオイル（カプラー分散液）とはハロゲン化銀写真用塗布調整液中に構成成分として含有される「カプラー（写真用発色剤）をジブチルフタレート、トリクレジルホスフェートなどの有機高沸点溶剤及び酢酸エチル等中に高濃度に溶解したものを乳剤中に乳化分散させたもの」が釜の壁面に付着してしまったものであり、撥水性且つ粘着性大の有機物の汚れのため水で洗い落とすことは困難であった。

【0011】 一方、酢酸エチル、アセトン等の有機溶媒での洗浄によれば洗い落としは可能ではあるが火災の危険性、作業環境、コスト上等から有機溶剤使用は極力さける必要がある。

【0012】 従って、汚れを完全に除去するには、人手によらざるを得ず、洗浄の自動化をすることができず結局乳剤製造調整装置（釜）の自動化を困難にしていた。

【0013】 ハロゲン化銀写真用プラントでは、ハロゲン化銀写真感光材料を塗布するのに、ハロゲン化銀写真乳剤、ゼラチン及びオイル（カプラー分散液）等を含有するハロゲン化銀写真用塗布調整液を調整する。その調整液を配管を通じて送液し、コーターで塗布するが、塗布終了後、該配管を完全に洗浄する必要がある。その場合

i) 通水洗浄のみでは銀、オイル（カプラー分散液）が完全に落ちきれない

ii) 通水洗浄及びスポンジ通し洗浄ではスポンジ通し洗浄は効果があるが、スポンジ発射、回収装置等のコストがかかるうえにスポンジが回収されずに配管中に残ってしまったりするトラブルも多い。又配管中には流量計、弁等の機器類が付いていて、その部分はスポンジを通せないで、その部分にバイパスラインを設けスポンジを通し洗浄を行う。従って完全には洗浄出来ない

iii) 分解洗浄では、人手、時間がかかり、生産効率が悪く自動化が困難等の問題点がある。

【0014】

【発明の目的】 本発明は上記課題を解決するためになされたもので、洗浄による銀、ゼラチン、オイル（カプラー分散液）の洗い残し部分をなくし、人手によって物理的に洗う必要がないハロゲン化銀写真用塗布調整液が送液される配管（及び付属機器類）の洗浄方法を提供することを目的とする。

【0015】 又、本発明の他の目的は、自動化を図るこ

とができると共に、生産性の向上及び品質の向上を図ることができるハロゲン化銀写真用塗布調整液が送液される配管の洗浄方法を提供することにある。

【0016】

【発明の構成】上記の目的は下記の構成により達成されることを見いだした。

【0017】ハロゲン化銀写真乳剤、ゼラチン及びオイル（カプラー分散液）を含有するハロゲン化銀写真用塗布調整液を送液する配管の洗浄において、空気を注入させながら通水洗浄をしその後アルカリ及び陰イオン界面活性剤を含有する水溶液を流通することを特徴とするハロゲン化銀写真用塗布調整液の送液配管の洗浄方法。

【0018】以下本発明を詳しく説明する。

【0019】本発明において、銀による汚れは通水洗浄でかなりの程度にまで洗い落とせるがまだ不充分でありその洗浄力は流速に比例して改善できることを見いだした。即ち物理的な力で洗浄することが可能であり、そこで、その効率を上げるために空気を注入させながら通水洗浄することにより流速を上げることで配管（パイプ）洗浄の場合には銀のよごれ落しの洗浄を無公害、安価で、効率良く、完全に達成することができることを見いだした。

【0020】本発明において、ゼラチンによる汚れを落とし易くする物質、即ちゼラチンを分解して溶解度を高める物質としては、酸、アルカリ及び蛋白分解酵素等が用いられ、好ましくはアルカリが用いられる。即ち酸を用いた場合には、乳剤製造装置が耐酸性の材質によって形成されていない場合に勿論用いることができず、完全な耐酸性に形成するとすれば、設備コストの上昇を招き好ましくないという難点を含み、また蛋白分解酵素を用

いる場合は、その効力が高い故に後処理でpHを下げた時には中和が必要となり、更に粉体であるため他の工程への浮遊飛散によりトラブルの要因となるという難点を含む。しかし本発明の目的達成においては酸であっても、蛋白分解酵素であっても良いことはもとよりである。

【0021】ゼラチンを分解して溶解度を高める物質として好適なアルカリとしては、NaOH、KOH等のアルカリ金属の水酸化物、Ca(OH)<sub>2</sub>等のアルカリ土類金属の水酸化物、NH<sub>4</sub>OH等が挙げられる。なお、NH<sub>4</sub>OHを用いた場合、本発明の効果に影響は与えないが、遊離NH<sub>3</sub>ガスが発生するために作業上の問題を生ずるという難点を含む。

【0022】前記の場合アルカリの濃度としては、ゼラチンの溶解速度を上げるために0.1N以上が好ましく、さらに好ましくは1N程度である。

【0023】ゼラチンの溶解速度を高めるためには、アルカリを含有する洗浄薬液の温度を高めておくことが望ましい。

【0024】本発明において、オイル（カプラー分散液）を可溶化する物質としては陰イオン系界面活性剤が用いられ、オイル（カプラー分散液）の釜壁付着物の水中への分散乳化、溶解を非常に良好にする。陰イオン系界面活性剤は0.1～10.0wt%の濃度で用いられるのが好ましい。

【0025】陰イオン系界面活性剤としては、SO<sub>3</sub>M基またはOSO<sub>3</sub>M基（ここでMはナトリウム、カリウム等のカチオンを示す。）を有するものが好ましい。具体例を以下に示す。

【0026】

【化1】

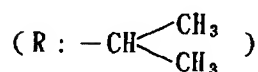
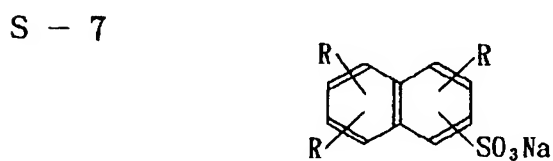
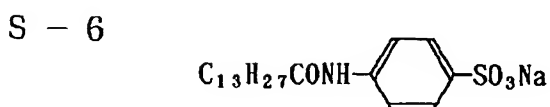
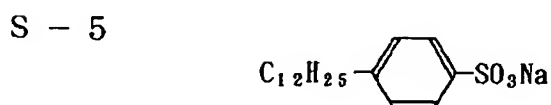
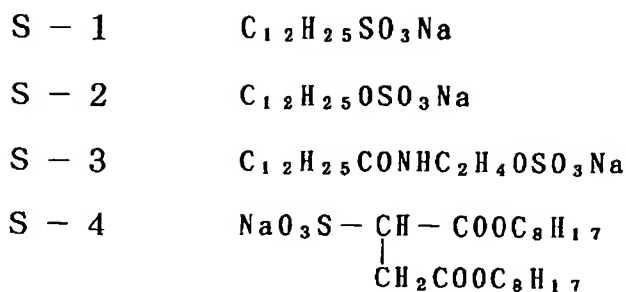
10

20

30

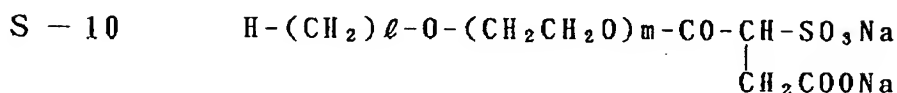
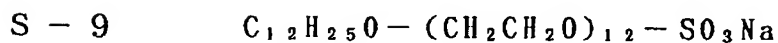
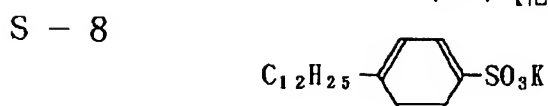
5

6



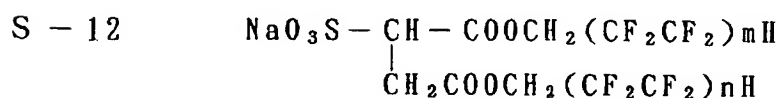
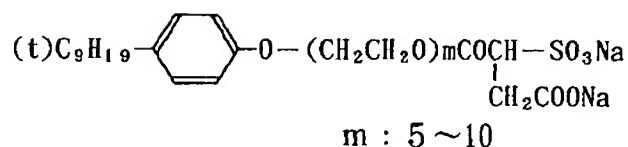
【0027】

\* \* 【化2】



$\ell : 10 \sim 12, m : 3 \sim 5$

S - 11



$m : 2 \sim 3, n : 2 \sim 3$

【0028】これらのうち、S-1、S-5、S-8等 50 が特に好ましく用いられる。

【0029】本発明の洗浄方法としては、薬液洗浄の場合は洗浄薬液と装置等の付着物（ゼラチン、オイル（カブラー分散液）等）とが溶解のための最小限の接触時間を保てれば、特に限定されず、例えば浸漬、所謂ジャブ漬け法または流通洗浄法等を用いるが、ポンプ、弁、計器等を含む本配管ラインの洗浄においては、洗浄薬液を流通して流通洗浄する方法を用いるのが効率上からも特に好ましい。

【0030】ゼラチンを溶解するためには、例えばNaOH IN（浸漬）で20分間以内、であるのにNaOH（5%）、20 10 1/min流通、2分であり、オイル（カブラー分散液）を溶解するためには、例えばS-5 0.5%（浸漬）で20分間以内、であるのにS-5（SAM-20）2.0%、20 1/min流通、2分である。即ち、単なる浸漬洗浄よりも流通洗浄の方がその流通速度に応じて非常に効率よく薬液洗浄効果を、配管（パイプ）洗浄の場合であるからこそ非常に適合して発揮しえて特に好ましい。そして、洗浄薬液を混合使用するのが効率上からも更に特に好ましい。

【0031】また、上記洗浄において、ゼラチン洗浄用の薬剤、例えばNaOH、KOHも回収可能であり、洗浄によつて消費された場合に再使用できる。濃度はpH、電導度で管理され、不足した場合には添加してやれば良い。

【0032】本発明法を適用できる洗浄装置によって調整される写真乳剤には硬膜剤が添加されてもよく、かかる硬膜剤として、例えばアルデヒド系、ケトン系、カルボン酸、活性ハロゲン化物、エポキシ系、アジリジン、活性オレフィン、イソシアネート、カルボンジイミド、ビニルスルホン、クロム明ばん、カリ明ばんなど無機、有機の硬膜剤が挙げられ、これらは単独又は組み合わせて添加されてもよい。

【0033】

【実施例】以下具体的実施例により、本発明を更に説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されないことは勿論である。

【0034】実施例

2.5モル%の沃化銀と、5%トリクレジルホスフェート（オイル）を含むカブラー分散液と、10%のゼラチンを含む沃臭化銀ゼラチン乳剤を40℃で8 A SUS配管20 M中を6時間通した後、洗浄を実施した。

【0035】洗浄方法として本発明1、他方従来法及びあるいは比較例として2～4で洗浄した。

【0036】〔1〕洗浄方法及び洗浄条件

1. 温水（60℃、100 l/min）を通水中に空気（5 kg/cm<sup>2</sup>、20 l/min）を注入させながら10分間洗浄した後、NaOH（5.0%）及びS-5（2.0%）の混合薬液を2分間（20 l/min）で流した。その後、純水を2分間（20 l/min）流して洗浄した

2. 温水（60℃、100 l/min）中に空気を注入（5 kg/cm<sup>2</sup>、20 l/min）させながら10分間洗浄した

3) 温水のみの通水（60℃、100 l/min）を10分間行っ

た

4) 温水通水（60℃、100 l/min）を10分間行った後に、スポンジ（直径20mmの球状）を5個通した。

【0037】〔2〕分析方法

銀残量：残留物質を抽出後、通常の銀量滴定

ゼラチン残量：残留物質を抽出後、通常のアミノ酸分析  
オイル（カブラー分散液）残量：残留物質を抽出後、分光吸収分析

その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

考 備	本 発 明	比 較 例	"	"
残留オイル量(mg/m <sup>2</sup> )	2	20	15	4
残留ゼラチン量(mg/m <sup>2</sup> )	10以下	20 "	10 "	15 "
残留銀量(mg/m <sup>2</sup> )	2	3	3	20
洗浄方法	1	2	3	4

【0039】表1から明らかなように、残留銀、ゼラチン、オイル（カブラー分散液）、共に従来法または比較

例の2～4に比べ、著しく改善され、本発明の洗浄法1がすぐれていることがわかる。

【0040】なお、写真乳剤にはゼラチン、ハロゲン化銀、オイル（カプラー分散液）以外の添加物が入っているが、本発明の洗浄法を利用した場合、これらの汚染物質についても可視及び紫外領域での分析結果では、検出限界以下だった。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば洗浄する銀、ゼラチン、

オイル（カプラー分散液）の洗い残し部分をなくし、人手によって物理的に洗う必要がないハロゲン化銀写真用塗布調整液が送液される配管（及び付属機器類）の洗浄方法を提供することができる。

【0042】又、本発明の他の効果として自動化を図ることができると共に、生産性の向上及び品質の向上を図ることができるハロゲン化銀写真用塗布調整液が送液される配管の洗浄方法を提供することができる。